

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 59-016845

(43)Date of publication of application : 28.01.1984

---

(51)Int. Cl. C07C 43/04  
C07C 41/09  
// B01J 21/04

---

(21)Application number : 57-124172 (71)Applicant : MITSUBISHI GAS CHEM CO INC  
MIZUSAWA IND CHEM LTD

(22)Date of filing : 16.07.1982 (72)Inventor : IMAYOSHI SHINKICHI  
KAJITA TOSHIO  
IGARASHI TAKESHI  
MASUKO TETSUO  
GOTO KUNIO

---

## (54) PREPARATION OF DIMETHYL ETHER

## (57)Abstract:

PURPOSE: To prepare dimethyl ether in an improve conversion, in high selectivity, by the dehydration reaction of methanol using an alumina catalyst having increased pore volume and containing iron (III) oxide.

CONSTITUTION: Dimethyl ether is prepared by the dehydration reaction of methanol at 270W400° C and 2W20kg/cm2G pressure at a space velocity of 1,000W 4,000hr-1 using an alumina catalyst containing ≤0.5wt%, preferably ≤0.1wt% of iron (III) oxide, and having a specific surface area of 180W220m2/g, preferably 180W200m2/g, a pore volume of 0.58W0.75ml/g, preferably 0.60W0.75ml/g, an average pore radius of 500W1,000nm, preferably 600W750nm, and the mode of pore radius of 650W1,000nm, preferably 750W900nm.

---

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's  
decision of rejection]

[Kind of final disposal of application  
other than the examiner's decision of  
rejection or application converted  
registration]

[Date of final disposal for  
application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of requesting appeal against  
examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

⑬ 日本国特許庁 (JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭59—16845

⑤ Int. Cl.<sup>3</sup>  
C 07 C 43/04  
41/09  
// B 01 J 21/04

識別記号

庁内整理番号  
7419—4H  
7419—4H  
7202—4G

⑬ 公開 昭和59年(1984)1月28日

発明の数 1  
審査請求 未請求

(全 4 頁)

⑭ ジメチルエーテルの製造方法

化学株式会社新潟工業所内

⑮ 特 願 昭57—124172

⑯ 発 明 者 増子哲夫

新潟田市中心町5—5—30

⑯ 出 願 昭57(1982)7月16日

⑯ 発 明 者 後藤邦男

新潟県北蒲原郡中条町大字関沢  
104—3

⑰ 発 明 者 今吉晋吉

新潟市松浜町3500番地三菱瓦斯  
化学株式会社新潟工業所内

⑰ 出 願 人 三菱瓦斯化学株式会社

東京都千代田区丸の内2丁目5  
番2号

⑰ 発 明 者 梶田敏夫

新潟市松浜町3500番地三菱瓦斯  
化学株式会社新潟工業所内

⑰ 出 願 人 水澤化学工業株式会社

大阪市東区今橋二丁目22

⑰ 発 明 者 五十嵐猛

新潟市松浜町3500番地三菱瓦斯

明 細 書

1. 発明の名称

ジメチルエーテルの製造方法

2. 特許請求の範囲

酸化鉄(Ⅲ)含有量0.5wt%以下、表面積1  
80~220 m<sup>2</sup>/g、細孔容積0.58~0.  
75 ml/g、平均細孔半径<sup>50</sup>~~50~~0~~~100~~<sup>100</sup>0 nm  
のアルミナ触媒存在下、メタノールの脱水反応  
を行なうことを特徴とするジメチルエーテルの  
製造方法

3. 発明の詳細な説明

本発明は、メタノールの脱水反応により、ジ  
メチルエーテルを製造する方法に関する。

メタノールをアルミナ触媒存在下、脱水反応  
させてジメチルエーテルを製造する方法はよく  
知られている。しかし通常の市販アルミナ触媒  
を用いて、ジメチルエーテルを製造するときは、  
たとえば、反応温度330℃、反応圧力10 kg  
/cm<sup>2</sup>G、空間速度2000 hr<sup>-1</sup>の条件下でメタ

ノール転化率69.1%、ジメチルエーテルの  
選択率99.1%という結果を得ることができ  
る。この成績は工業的には、メタノール転化率  
が低い点で不満であり、転化率を上げようとす  
ると、分解反応が促進され、分解ガスが発生し、  
選択率が低下するという欠点を有する。本発明  
者は、より高い転化率で高選択率を確保できる  
触媒について検討した結果、触媒の細孔容積を  
高めることによつて、かかる目的を達成し得る  
ことを見出し本発明を完成した。

すなわち本発明は酸化鉄(Ⅲ)含有量0.5wt  
%以下、表面積180~220 m<sup>2</sup>/g、細孔容  
積0.58~0.<sup>50</sup>~~50~~75 ml/g、平均細孔半径<sup>50</sup>~~50~~  
0~~~100~~<sup>100</sup>0 nmのアルミナ触媒存在下メタ  
ノールの脱水反応を行なつてジメチルエーテル  
を製造する方法である。

本発明触媒は酸化鉄(Ⅲ)含有量が0.5wt%  
以下、好ましくは0.1%以下でなければなら  
ない。これは通常のアルミナヒドロゲル微粒子  
をハイドロサルファイトで処理することにより

除くことが出来る。又表面積は180～220  $\text{m}^2/\text{g}$ 、好ましくは180～200  $\text{m}^2/\text{g}$ 、細孔容積0.58～0.75  $\text{ml}/\text{g}$ 、<sup>好</sup>ましくは0.60～0.75  $\text{ml}/\text{g}$ 、平均細孔半径500～~~800~~<sup>1000</sup> nm、好ましくは600～750 nm、最細細孔半径650～1000 nm、好ましくは750～900 nm であることが必要で、かかる範囲内においてすぐれた転化率及び選択率でメタノールの脱水反応によりジメチルエーテルを製造することが出来る。

本発明アルミナ触媒を製造するには、通常のアルミナヒドロゲル微粒子を0.5～5%のハイドロサルファイトで脱酸化鉄処理をしたのち水洗乾燥し、転動造粒機（マルメライザー）で180～400 rpmの条件下、造粒成形したのち、400～500℃で焼成するのが好ましい。

本発明においてメタノールを脱水反応させてジメチルエーテルを製造するには、反応温度250～450℃、好ましくは270～400℃、反応圧力常圧～50  $\text{kg}/\text{cm}^2\text{G}$ 、好ましくは2～

20  $\text{kg}/\text{cm}^2\text{G}$ 、空間速度500～8000  $\text{hr}^{-1}$ 、好ましくは1000～4000  $\text{hr}^{-1}$ の条件でメタノールを触媒と接触させれば良い。

本発明によれば、メタノール転化率80%以上、ジメチルエーテル選択率96%以上、分解ガス発生率1%以下でメタノールよりジメチルエーテルを製造することができる。

#### 実施例 1

通常の方法で製造されたアルミナヒドロゲル球状微粒子200 gに1.5%ハイドロサルファイトをヒドロゲルが浸漬する迄加え、50℃で5時間処理し、水洗を充分に行なったのち乾燥し、転動造粒機（マルメライザー）で180～400 rpmの条件下、造粒成型した。成型されたアルミナ粒を400～500℃で焼成したところ、酸化鉄(Ⅲ) ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) 含量0.01%、表面積185  $\text{m}^2/\text{g}$ 、細孔容積0.62  $\text{ml}/\text{g}$ 、平均細孔半径657 nm、最細細孔半径850 nm、平均触媒半径4.5 mm の性状を有する

第 1 表

空間速度 ( $\text{hr}^{-1}$ )	反応温度 (℃)	メタノール転化率 (%)	ジメチルエーテル 選択率 (%)	分解ガス発生率 (%)
1000	250	49.1	99.2	0.14
	290	85.1	98.5	0.35
	330	89.2	99.4	0.58
	370	85.5	97.7	0.77
	390	85.1	96.4	1.69
2000	250	40.0	99.8	0.11
	290	83.4	98.9	0.23
	330	87.8	99.7	0.28
	370	84.9	96.5	0.63
	390	85.6	95.4	1.41
3000	250	30.2	100.0	0.10
	290	63.8	98.2	0.17
	330	82.6	99.7	0.27
	370	85.6	99.6	0.47
	390	85.2	96.5	0.83
4000	250	29.0	99.3	0.08
	290	58.0	99.8	0.20
	330	79.0	98.9	0.25
	370	84.9	97.4	0.39
	390	85.3	95.6	0.68

触媒（ネオビードGB-45）を得た。この触媒を管径21 mmφ、SUS316製の反応管に充填し、反応圧力10  $\text{kg}/\text{cm}^2\text{G}$ の固定条件下反応温度、空間速度を種々に変化させ、メタノールの脱水反応を行なわせたところ、第1表の如き結果を得た。

第 2 表

## 実施例 - 2

実施例 - 1 と同様、アルミナヒドロゲル球状微粒子 200 g に 1.0 重量% ハイドロサルファイトをヒドロゲルが十分に浸漬する迄加え、50℃ で 5 時間、脱酸鉄(II)処理を行ない水洗、乾燥し、転動造粒機(マルメライザー)で平均粒径が 5.5 mm になるように造粒成型し焼成した。得られた触媒は酸化鉄(II)含量 0.009 重量%、表面積 196 m<sup>2</sup>/g、細孔容積 0.60 ml/g、平均細孔半径 612 nm、最狭細孔半径 760 nm、平均粒径 5 mm の性状を有する触媒(ネオビード - GB - 50)を得た。この触媒を実施例 - 1 と同様の条件下、メタノールと接触せしめ、脱水反応を行なわせたところ、第 2 表の如き結果を得た。

空速 (hr <sup>-1</sup> )	反応温度 (℃)	メタノール転化率 (%)	ジメチルエーテル選択率 (%)	分解ガス発生率 (%)
1000	250	41.1	100.0	0.11
	290	85.4	97.5	0.35
	330	90.6	99.2	0.46
	370	84.4	96.1	0.76
	390	89.0	95.2	1.42
2000	250	38.2	99.9	0.07
	290	73.1	98.6	0.25
	330	86.6	98.0	0.31
	370	88.0	94.7	0.64
	390	85.3	93.0	1.29
3000	250	29.4	100.0	0.11
	290	56.9	98.4	0.18
	330	81.9	97.9	0.20
	370	85.1	95.6	0.41
	390	85.3	95.0	0.83
4000	250	26.7	98.8	0.09
	290	55.7	99.1	0.18
	330	75.4	97.2	0.28
	370	83.4	94.8	0.48
	390	83.7	94.3	0.79

## 実施例 - 5

実施例 - 1 により得られた触媒(ネオビード GB - 45)を実装置に充填して実装置における反応成績を求め、実験装置での反応成績と比較した。又、実装置における従来触媒(ネオビード C - 5)との比較を第 3 表に示した。

第 3 表

装置	触媒	反応圧力 (kg/cm <sup>2</sup> G)	空速 (hr <sup>-1</sup> )	反応温度 (℃)	ネオビード			GB-45			従来触媒		
					メタノール転化率 (%)	ジメチルエーテル選択率 (%)	分解ガス発生率 (%)	メタノール転化率 (%)	ジメチルエーテル選択率 (%)	分解ガス発生率 (%)	メタノール転化率 (%)	ジメチルエーテル選択率 (%)	分解ガス発生率 (%)
実験装置	ネオビード	10	2000	290	83.4	98.9	0.23	81.8	99.5	0.30	47.1	99.4	0.40
				330	87.8	99.7	0.28	85.1	98.7	0.29	72.6	98.9	0.63
				370	84.9	96.5	0.63	83.5	97.4	0.69	81.8	91.1	1.44
				390	84.9	96.6	0.47	83.9	99.5	0.61	76.4	92.6	1.29
実装置	ネオビード	10	3000	370	84.9	99.6	0.47	83.9	99.5	0.61	76.4	92.6	1.29
				390	84.9	99.6	0.47	83.9	99.5	0.61	76.4	92.6	1.29
				4000	84.9	97.4	0.39	83.1	97.8	0.52	71.2	89.3	1.22
				370	84.9	97.4	0.39	83.1	97.8	0.52	71.2	89.3	1.22

こゝでネオビードC-5触媒の性状は $\text{Fe}_2\text{O}_3$   
含量0.57wt%、表面積 $175\text{ m}^2/\text{g}$ 、細孔  
容積 $0.45\text{ ml/g}$ 、平均細孔<sup>半径</sup>~~径~~47nm、最  
大細孔半径45nmである。



特許出願人

三菱瓦斯化学株式会社

代表者 長野和吉

水澤化学工業株式会社

代表者 竹田 修